

**SYNTHESIS OF METHYL ESTER SULFONATE SURFACTANT
FROM METHYL ESTER**

Hattaya Tulathammakit

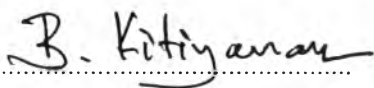
A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2014

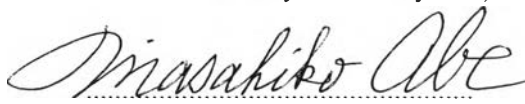
Thesis Title: Synthesis of Methyl Ester Sulfonate Surfactant
from Methyl Ester
By: Hattaya Tulathammakit
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisor: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan

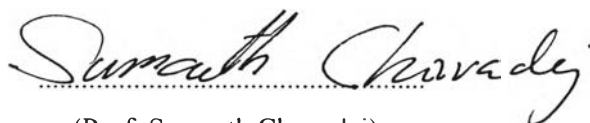
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

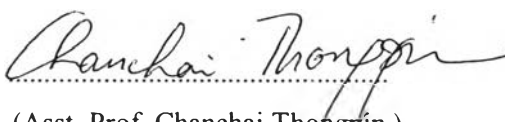

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)


.....
(Prof. Masahiko Abe)


.....
(Prof. Sumaeth Chavadej)


.....
(Asst. Prof. Chanchai Thongpin)

ABSTRACT

5571002063: Petrochemical Technology Program

Hattaya Tulathammakit: Synthesis of Methyl Ester Sulfonate
Surfactant from Methyl Ester.

Thesis Advisor: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan 50 pp.

Keywords: Methyl ester sulfonate/ MES/ Sulfoxidation/ Ozone/ UV light

Methyl ester sulfonate (MES) is a potential anionic surfactant derived from palm oil methyl ester. MES shows several advantages, such as excellent cleaning properties, good biodegradability, and tolerance to hard water. Although alpha methyl ester sulfonate (α -MES) is commercially available, it still has some drawbacks, such as disalt formation and low water solubility. Since ozone possesses high oxidizing power, it can react with organic compounds rapidly under mild conditions. In this work, the investigation on the sulfoxidation reaction of methyl ester to methyl ester sulfonate was divided into three parts; (1) characterization of starting methyl ester and α -MES, (2) the effect of different reactants and initiators, and (3) the effect of reaction time. The reaction was performed at 40 °C under atmospheric pressure in a photochemical reactor with 16 UV lamps (253.7 nm). The outlet product was transferred to separation and purification processes by using liquid extraction techniques. For the first part, the starting methyl ester was comprised of 36.0 % C16 and 64.0 % C18. Methyl ester and α -MES were characterized and used as a standard. For the second part, there were four different systems aiming to study the influence of reactants (O_2 and SO_2) and initiators (UV and O_3). The presence of sulfonate groups and molecular weight of MES solution was confirmed by using FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer) and ESI-MS (Electrospray Ionization Mass Spectrometry). Conversion increased as follows: $UV/O_3/O_2 > UV/O_2 > O_3/O_2 > UV/O_3$. For the third part, since MES could be synthesized and yield the highest conversion on the $UV/O_3/O_2$ system, this system was chosen to study the effect of reaction time. It was found that when the reaction time inclined, conversion increased, but selectivity slightly decreased.

บทคัดย่อ

หัวข้อ ศึกษาระบบ : การสังเคราะห์สารลดแรงตึงผิวเมทิลเอสเทอร์ซัลโฟเนตจากเมทิลเอสเทอร์ (Synthesis of Methyl Ester Sulfonate Surfactant from Methyl Ester) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. บุนยรัชต์ กิตยานันท์ 50 หน้า

เมทิลเอสเทอร์ซัลโฟเนต เป็นสารลดแรงตึงผิวขั้วลบ ที่ได้จากน้ำมันปาล์มเมทิลเอสเทอร์ สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้มีข้อดีหลายประการ เช่น สมบัติการทำความสะอาดที่ดีเยี่ยม ความสามารถในการสลายตัวทางชีวภาพที่ดี และความสามารถในการทนต่อน้ำกระด้าง เป็นต้น แม้ว่าแอลฟาเมทิลเอสเทอร์มีจำหน่ายตามท้องตลาดโดยทั่วไป แต่ก็ยังมีข้อเสียสองประการ เช่น การเกิดไดซอลท์ และข้อจำกัดในการละลายน้ำ ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาเหล่านี้ การสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์โดยผ่านปฏิกิริยาซัลฟอกซิเดชันด้วยตัวริเริ่มปฏิกิริยา เป็นสิ่งที่น่าสนใจอย่างยิ่ง โอโซนเป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาที่มีราคาถูกลง และมีอำนาจในการออกซิไดซ์สูง จึงสามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์ได้อย่างรวดเร็วภายใต้สภาวะปกติ สำหรับงานวิจัยนี้ การสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ซัลโฟเนต โดยใช้ปฏิกิริยาซัลฟอกซิเดชันนั้น ถูกแบ่งออกเป็นสามส่วน ส่วนที่หนึ่ง การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารตั้งต้นเมทิลเอสเทอร์ และแอลฟาเมทิลเอสเทอร์ซัลโฟเนต ส่วนที่สอง การศึกษาผลของการใช้สารตั้งต้นและตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน และส่วนที่สาม การศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา ในการทดลองนี้ ปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ ภายในเครื่องปฏิกรณ์แสง ซึ่งประกอบด้วยหลอดยูวี 16 หลอด ที่ความยาวคลื่น 253.7 นาโนเมตร หลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ผ่านกระบวนการแยกและทำให้บริสุทธิ์ โดยใช้เทคนิคการสกัดด้วยของเหลว สำหรับส่วนที่หนึ่ง สารตั้งต้นเมทิลเอสเทอร์ประกอบด้วย 36 และ 64 เปอร์เซ็นต์ของคาร์บอน 16 และ 18 ตามลำดับ เมทิลเอสเทอร์และแอลฟาเมทิลเอสเทอร์ถูกนำมาทดสอบเพื่อใช้เป็นสารมาตรฐาน สำหรับส่วนที่สอง เป็นการศึกษาผลของการใช้สารตั้งต้น (ก๊าซออกซิเจน และก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์) และตัวริเริ่มปฏิกิริยา (ยูวี และก๊าซโอโซน) เครื่องวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด (FT-IR) และเครื่องวิเคราะห์มวลสาร (ESI-MS) ถูกใช้เพื่อยืนยันโครงสร้างของผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ซัลโฟเนต ค่าการเปลี่ยนรูปเรียงจากมากไปน้อยดังนี้ UV/O₃/O₂, UV/O₂, O₃/O₂ และ UV/O₃ สำหรับส่วนที่สาม การศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากระบบ UV/O₃/O₂ ให้ค่าการเปลี่ยนรูปมากที่สุด ระบบนี้จึงถูกนำมาศึกษาผลของเวลา จากการทดลองพบว่า ค่าการเปลี่ยนรูปเพิ่มขึ้น แต่ค่าการเลือกทำปฏิกิริยาลดลง เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to take this opportunity to express my appreciation for those who has been significantly influential and responsible for my achievement in order to complete this thesis.

This research work could not be completed without the assistance and supports of following individuals and organizations.

Firstly, I would like to express my gratitude to my advisor and co-adviser, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Prof. Masahiko Abe who had always cared and paid attention to my research work since the beginning, giving valuable suggestions, attentive encouragement, beneficial recommendations and all the helpful supports in my research work.

Secondly, I also would like to thank to the thesis committees, Prof. Sumaeth Chavadej and Asst. Prof. Chanchai Thongpin for their important suggestions and recommendations in my research work.

Special appreciation is given to all staff members at The Petroleum and Petrochemical College who have provided helpful assistance and many useful technical supports.

Unforgettably, appreciation is forward to all my family and friends for their cheerful encouragement, understanding, and generous supports at all time.

Finally, I am grateful for the scholarship and funding supported by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	2
2.1 Methyl Ester Sulfonate	3
2.1.1 α -MES via Sulfonation	3
2.1.2 MES via Sulfoxidation	8
2.2 Ozone with Hydrocarbon	13
III EXPERIMENTAL	15
3.1 Materials	15
3.2 Equipment	15
3.3 Methodology	16
3.3.1 Analysis of Methyl Ester and Alpha Methyl Ester Sulfonate	16
3.3.2 MES Synthesis	16
3.3.3 Separation Technique	17
3.3.4 Purification Technique	18
3.3.5 Product Analysis	19

CHAPTER	PAGE
IV RESULTS AND DISCUSSION	21
4.1 Characterization of Palm Oil Methyl Ester and Alpha Methyl Ester Sulfonates C16 and 18	21
4.1.1 Characterization of Palm Oil Methyl Ester	21
4.1.2 Characterization of Alpha Methyl Ester Sulfonate	23
4.2 Effect of Different Reactants and Initiators	25
4.2.1 Conversion Calculation	26
4.2.2 Characterization of Products	26
4.3 Effect of Reaction Time	33
4.3.1 Conversion Calculation	33
4.3.2 Selectivity Calculation	34
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	39
5.1 Conclusions	39
5.2 Recommendations	39
REFERENCES	40
APPENDICES	44
Appendix A Total Ion Chromatography of Methyl Ester and Unreacted Methyl Ester	44
Appendix B Experimental Condition and Conversion	48
Appendix C Liquid Chromatography Analysis	49
CURRICULUM VITAE	50

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
4.1 Fatty acid composition in palm oil methyl ester	23
4.2 The main IR peaks and the corresponding functional groups of α -MES C16 and 18	24
4.3 Experimental design for studying the effect of different reactants and initiators	25
4.4 Conversion of each system	26
4.5 Sulfonatability of methyl ester and unreacted methyl ester	30
4.6 Experimental design for studying the effect of reaction time	33
4.7 Conversion and weight of total products at 1, 2, 4 and 6 hrs	34
4.8 Percent composition of sulfonates and selectivity at 1, 2, 4 and 6 hrs	34
A1 Methyl ester and unreacted methyl ester compositions from GC-MS analysis	47
B1 Experimental conditions and conversion calculation of the effect of different reactants and initiators	48
B2 Experimental conditions and conversion calculation of the effect of reaction time	48
C1 Liquid chromatography analysis of effect of reaction time	49

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Sulfoation and sulfation pathways for manufacturing sulfur-containing anionic surfactant.	2
2.2 The two-step mechanism of sulfonation reaction.	4
2.3 The overview of Chemithon sulfonation plant.	5
2.4 The separation and extraction of Φ -MES.	12
3.1 Schematic of experimental set-up.	16
3.2 Synthesis, separation, and purification procedure flow diagrams.	18
3.3 Schematic of liquid-liquid extractor for solvents lighter than water.	20
4.1 Infrared spectrum of palm oil methyl ester (ME).	22
4.2 Total ion chromatogram (TIC) of palm oil methyl ester.	22
4.3 Infrared spectra of (a) α -MES C16 and (b) α -MES C18.	23
4.4 ESI-MS fingerprints of α -MES C16.	24
4.5 ESI-MS fingerprints of α -MES C18.	25
4.6 Infrared spectra of a) ME compared to unreacted ME from different systems b) UV/O ₂ c) O ₃ /O ₂ d) UV/O ₃ /O ₂ e) UV/O ₃ .	28
4.7 Infrared spectrum of a) alpha MES C18 compared to neutralized MES from different systems b) UV/O ₂ c) O ₃ /O ₂ d) UV/O ₃ /O ₂ e) UV/O ₃ .	29
4.8 The possible structure of mono- and disulfonates in MES products.	31
4.9 ESI-MS fingerprints in the negative ion mode of a) UV/O ₂ b) O ₃ /O ₂ c) UV/O ₃ /O ₂ d) UV/O ₃ .	32
4.10 Liquid Chromatogram of α -MES C18 solution.	35
4.11 Liquid Chromatogram of MES solution of 1UV/O ₃ /O ₂ at 30 °C.	35
4.12 Liquid Chromatogram of MES solution of 2UV/O ₃ /O ₂ at 30 °C.	36

FIGURE		PAGE
4.13	Liquid Chromatogram of MES solution of 4UV/O ₃ /O ₂ at 30 °C.	36
4.14	Liquid Chromatogram of MES solution of 6UV/O ₃ /O ₂ at 30 °C.	37
4.15	ESI-MS fingerprints of 4UV/O ₃ /O ₂ at ~ 4.7 min.	37
4.16	ESI-MS fingerprints of 4UV/O ₃ /O ₂ at ~5.7 min.	38
4.17	Percent composition of mono- and disulfonates and selectivity at different reaction time.	38
A1	Total ion chromatography of methyl ester.	43
A2	Total ion chromatography of unmethyl ester from the UV/O ₂ system.	44
A3	Total ion chromatography of unmethyl ester from the O ₃ /O ₂ system.	45
A4	Total ion chromatography of unmethyl ester from the UV/O ₃ /O ₂ system.	45
A5	Total ion chromatography of unmethyl ester from the UV/O ₃ system.	46